

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-218715

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl. G02B 5/20

(21)Application number : 06-027365

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1994

(72)Inventor : MITAMURA SATOSHI

(54) BLACK MATRIX SUBSTRATE AND COLOR FILTER USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a black matrix substrate having high display contract, high dimensional accuracy, excellent light shading characteristics, high transmitted light density and low reflectance characteristics, and to provide a color filter using the same.

CONSTITUTION: The black matrix substrate 12 is constituted by providing a substrate 13 and black patterns 15 which are formed on the substrate 13 and in which at least metal sulfide particles are incorporated. The color filter is constituted by providing the substrate 12, the black patterns 15 which are formed on the substrate 12 and in which at least metal sulfide particles are incorporated, colored layers formed between the black patterns 15 and a transparent electrode provided so as to cover the black patterns 15 and the colored layers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-218715

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 2 B 5/20

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平6-27365

(22) 出願日

平成6年(1994)1月31日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 三田村 聡

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

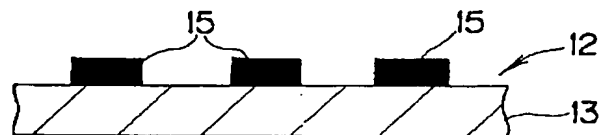
(74) 代理人 弁理士 米田 潤三 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ブラックマトリックス基板およびこれを用いたカラーフィルタ

(57) 【要約】

【目的】 表示コントラストが高く、寸法精度が高く、および遮光性に優れた、透過光学濃度が高く低反射率の特性を備えたブラックマトリックス基板およびこれを用いたカラーフィルタを提供する。

【構成】 基板と、この基板上に形成され、少なくとも金属硫化物粒子を内部に含有する黒色パターンとを備えるようブラックマトリックス基板を構成する。また、上記基板と、この基板上に形成され少なくとも金属硫化物粒子を内部に含有する上記黒色パターンと、この黒色パターン間に形成された着色層と、前記黒色パターンと着色層を覆うように設けられた透明電極を備えるようカラーフィルタを構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板と、この基板上に形成され、少なくとも金属硫化物粒子を内部に含有する黒色パターンとを備えることを特徴とする、ブラックマトリックス基板。

【請求項 2】 前記金属硫化物粒子は、粒径 5～30 nm の範囲の粒子が全粒子の 80% 以上であるような粒径分布を有し、粒子の 0.06 μ m 厚換算の投影面積密度が 50% 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のブラックマトリックス基板。

【請求項 3】 前記金属硫化物粒子は、硫化ニッケル、硫化コバルト、硫化銅、硫化銀、硫化パラジウム、硫化鉄からなる群より選ばれた少なくとも 1 つであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のブラックマトリックス基板。

【請求項 4】 前記黒色パターンは、可視光波長領域 400～700 nm の範囲において光線透過率が 1% 以下、観察者側の光線反射率が 10% 以下、液晶セル側の光線反射率が 15% 以下であり、前記の観察者側の光線反射率について、波長 555 nm における光線反射率が 7% 以下、可視光波長領域 400～700 nm の範囲における光線反射率の最小値と最大値の差が 4% 以内であるような光学特性を有することを特徴とする、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載のブラックマトリックス基板。

【請求項 5】 基板と、この基板上に形成され少なくとも金属硫化物粒子を内部に含有する黒色パターンと、この黒色パターン間に形成された着色層と、前記黒色パターンと着色層を覆うように設けられた透明電極を備えることを特徴とする、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載されたブラックマトリックス基板を用いたカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はブラックマトリックス基板およびこれを用いたカラーフィルタに係り、特に表示コントラストが高く、寸法精度が高く、および遮光性に優れた、透過光学濃度が高く低反射率の特性を備えたブラックマトリックス基板およびこれを用いたカラーフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、フラットディスプレイとしてモノクロあるいはカラーの液晶ディスプレイが注目されている。例えば、カラー液晶ディスプレイは構成画素部を 3 原色 (R、G、B) とし、液晶の電気的スイッチングにより 3 原色の各光の透過を制御してカラー表示を行うものである。そして、液晶ディスプレイには、3 原色の制御を行うためにアクティブマトリックス方式および単純マトリックス方式のいずれの方式においてもカラーフィルタが用いられている。

【0003】このカラーフィルタは、透明基板上に各着

色層と保護層と透明電極層を形成して構成されている。そして、発色効果や表示コントラストを上げるために、着色層の R、G、B の各画素の境界部分に遮光性を有する黒色パターン (ブラックマトリックス) が形成される。また、アクティブマトリックス方式の液晶ディスプレイでは、薄膜トランジスタ (TFT) をスイッチング素子として用いているため、外光による光リーク電流を抑制する必要がある。このため、ブラックマトリックスに対して高い遮光性が要求される。

【0004】従来、ブラックマトリックスとしては、蒸着、スパッタリング等で形成したクロム薄膜をフォトエッチングしてレリーフ形成したもの、親水性樹脂レリーフを染色したもの、黒色顔料を分散した感光液を用いてレリーフ形成したもの、黒色電着塗料を電着して形成したもの、印刷により形成したもの等がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、クロム薄膜をフォトエッチングしてレリーフ形成したものはフォトリソプロセスを用いるため寸法精度が高いものの、蒸着やスパッタ等の真空成膜工程が必要であることや製造工程が複雑であるために、製造コストが高くなる。特に、このクロムのブラックマトリックスは、強い外光下での表示コントラストを高めるために観察者側の光線反射率を抑える必要が生じ、また、薄膜トランジスタの誤動作の原因となる光リーク電流を抑制するために液晶セル側の光線反射率を抑える必要が生じ (特願平 5-751178 号等参照)、そのため製造コストがさらにかかる低反射クロムの蒸着、スパッタ等を行う必要がある。

【0006】また、黒色染料や顔料を分散した感光性レジストを用いる方法は、製造コストは安価となるが、感光性レジストが黒色のためフォトリソプロセスが不十分となり易く、寸法精度の良好なブラックマトリックスが得られないという問題がある。

【0007】さらに、印刷方法によるブラックマトリックス形成も製造コストの低減は可能であるが、高い寸法精度が要求される場合には問題がある。

【0008】このような問題点を解決するために本出願人は、従前にカラーフィルタ用のブラックマトリックス基板およびその製造方法を提案している (特願平 3-325821 号)。しかし、このブラックマトリックスについても、光学特性に関して低反射クロムを用いたブラックマトリックスと比較すると、観察者側の光線反射率が高く、さらに十分な表示コントラストを得るために反射率の低下が要求されていた。また、優れた表示コントラストを有する低反射クロムのブラックマトリックスについても、人間の目に眩しいと感じる主感度波長 (555 nm) では光線反射率が低いものの、可視光波長の短波長領域 (400 nm 付近) と長波長領域 (700 nm 付近) においては光線反射率が高いため、観察者側から観た場合に赤紫の干渉色が認められるという欠点があ

り、この干渉色を無くすことが要求されている。

【0009】そのため、上述したような要求特性を十分に満たし、かつ製造コストが安価なブラックマトリックスの開発が強く要望されている。

【0010】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、液晶ディスプレイ等のフラットディスプレイ、CCD等のイメージャー、あるいはカラーセンサ等のカラーフィルタに用いることのでき、可視光波長全域で光線反射率が低く、寸法精度が高く、遮光性に優れ、しかも低コストのブラックマトリックス基板およびこれを用いたカラーフィルタを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的を達成するために、本発明のブラックマトリックス基板は、基板と、この基板上に形成され、少なくとも金属硫化物粒子を内部に含有する黒色パターンとを備えるよう構成した。

【0012】ここで、前記金属硫化物粒子は、粒径5～30nmの範囲の粒子が全粒子の80%以上であるような粒径分布を有し、粒子の0.06μm厚換算の投影面積密度が50%以上であるのが好適である。

【0013】また、前記金属硫化物粒子は、硫化ニッケル、硫化コバルト、硫化銅、硫化銀、硫化パラジウム、硫化鉄からなる群より選ばれた少なくとも1つであるのが好適である。

【0014】さらに、前記黒色パターンは、可視光波長領域400～700nmの範囲において光線透過率が1%以下、観察者側の光線反射率が10%以下、液晶セル側の光線反射率が15%以下であり、前記の観察者側の光線反射率について、波長555nmにおける光線反射率が7%以下、可視光波長領域400～700nmの範囲における光線反射率の最小値と最大値の差が4%以内であるような光学特性を有するようにするのが好適である。

【0015】また本発明のカラーフィルタは、上記基板と、この基板上に形成され少なくとも金属硫化物粒子を内部に含有する上記黒色パターンと、この黒色パターン間に形成された着色層と、前記黒色パターンと着色層を覆うように設けられた透明電極を備えるよう構成した。

【0016】

【作用】基板上に予め形成された樹脂レリーフ中に金属硫化物粒子が均一に分散析出されて黒色パターンが形成されることにより、可視光波長領域の範囲において電磁場のエネルギーが吸収され、これにより透過光学濃度が高まり、光線透過率が下がると考えられる。特にこの金属硫化物粒子を、粒径5～30nmの範囲の粒子が全粒子の80%以上であるような粒径分布を有し、粒子の投影面積密度が50%以上とすることにより、前述の黒色パターンは可視光波長領域(400～700nm)において光線透過率が1%以下、観察者側の光線反射率が1

0%以下、液晶セル側の光線反射率が15%以下であり、前記の観察者側の光線反射率について、波長555nmにおける光線反射率が7%以下、可視光波長領域400～700nmの範囲における光線反射率の最小値と最大値の差が4%以内であるような光学特性を有し、その結果、薄膜でも遮光性に優れ、かつ観察者側からの光線反射率が低く、干渉色の認められないブラックマトリックス基板が形成される。また、樹脂レリーフを用いているのでブラックマトリックスのパターン形成が容易であり、例えば感光性樹脂、電子線レジストを用いれば寸法精度が高いという利点も有する。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

【0018】図1は、本発明により製造されたブラックマトリックス基板を用いたアクティブマトリックス方式による液晶ディスプレイ(LCD)の一例を示す斜視図であり、図2は同じく概略断面図である。図1および図2において、LCD1はカラーフィルタ10と透明ガラス基板20とをシール材30を介して対向させ、その間に挟れネマティック(TN)液晶からなる厚さ約5～10μm程度の液晶層40を形成し、さらに、カラーフィルタ10と透明ガラス基板20の外側に偏光板50、51が配設されて構成されている。

【0019】図3はカラーフィルタ10の拡大断面図である。図3においてカラーフィルタ10は、透明基板13上に黒色パターン(ブラックマトリックス)15を形成したブラックマトリックス基板12と、このブラックマトリックス基板12のブラックマトリックス15間に形成された着色層16と、このブラックマトリックス15と着色層16を覆うように設けられた保護層18および透明電極19を備えている。このカラーフィルタ10は透明電極19が液晶層40側に位置するように配設されている。そして、着色層16は赤色パターン16R、緑色パターン16G、青色パターン16Bからなり、各着色パターンの配列は図1に示されるようにモザイク配列となっている。なお、着色パターンの配列はこれに限定されるものではなく、三角配列、ストライプ配列等としてもよい。

【0020】また、透明ガラス基板20上には表示電極22が各着色パターン16R、16G、16Bに対応するように設けられ、各表示電極22は薄膜トランジスタ(TFT)24を有している。また、各表示電極22間にはブラックマトリックス15に対応するように走査線(ゲート電極母線)26aとデータ線26bが配設されている。

【0021】このようなLCD1では、各着色パターン16R、16G、16Bが画素を構成し、偏光板51側から照明光を照射した状態で各画素に対応する表示電極をオン、オフさせることで液晶層40がシャッターとし

て作動し、着色パターン 16 R、16 G、16 B のそれぞれの画素を光が透過してカラー表示が行われる。

【0022】本発明において、このようなカラーフィルタ 10 を構成するブラックマトリックス基板 12 は、図 5 に示されるように、基板 13 と、この基板 13 上に形成され、少なくとも金属硫化物粒子を内部に含有する黒色パターン（ブラックマトリックス）15 とを備える。

【0023】基板 13 としては、透明基板あるいは反射部を有する基板が用いられる。透明基板としては、石英ガラス、パイレックスガラス、合成石英板等の可撓性のないリジッド材、あるいは透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有するフレキシブル材等を用いることができる。このなかで、特にコーニング社製 7059 ガラスは、熱膨張率の小さい素材であり寸法安定性および高温加熱処理における作業性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、アクティブマトリックス方式による LCD 用のカラーフィルタに適している。また、反射投影型等の用途に、上記透明基板の片側面に金属反射膜を形成したものであってもよいし、また薄膜トランジスタやシリコン基板上のアクティブマトリックスの表示電極に金属反射膜を用いてもよい。反射部を有する基板を用いた場合には反射型のカラーフィルタ用のブラックマトリックス基板となり、反射投影型やゲストホストや散乱型の表示モードに適する。

【0024】黒色パターン 15 は、所定のパターン形状に形成された樹脂（樹脂パターン）中に金属硫化物粒子を含有してなる。本発明においては、このような黒色パターン 15 の形成方法は、特に限定されるものではない。例えば、樹脂パターン中に金属粒子を予め含有させ、これを硫化物イオンを含む水溶液に接触させることによって、あるいはこの硫化物イオンを含む雰囲気中に放置させること等によって、樹脂パターン中の金属粒子を金属硫化物粒子とすることによって形成させることができるが、これらの方法に限定されるものでないことは勿論である。

【0025】黒色パターン 15 に含有される金属硫化物粒子は、粒径 5 ~ 30 nm の範囲の粒子が全粒子の 80 % 以上であるような粒径分布、好ましくは粒径 7 ~ 15 nm の範囲の粒子が全粒子の 80 % 以上であるような粒径分布を持つものが、特に光線反射率を低く保ちつつ、光線透過率を低くするのに好適である。このような粒径分布を持たず粒径 30 nm を超える粒子が多くなると、観察者側の光線反射率について特性分布（数値ばらつき）が大きくなるため光線反射率が 10 % を超える領域が存在し、良質なブラックマトリックスが得られないという不都合が生じる。他方、粒径 5 nm 未満の粒子が多いとブラックマトリックスとして必要な光学特性である光線透過率 1 % 以下が得られないという不都合が生じる。なお、本発明でいう粒径とは、ブラックマトリク

ス切片の TEM 断面写真より、例えば 100 個のサンプル径を測定し統計処理した値である。

【0026】さらに黒色パターン 15 に含有される金属硫化物粒子は、粒子の 0.06 μ m 厚換算の投影面積密度が 50 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 70 % 以上である。粒子の 0.06 μ m 厚換算の投影面積密度が 50 % 未満になると、上記規定内の粒径であっても光線透過率 1 % 以下の光学特性が得られない。

【0027】光線透過率はさらに黒色パターンの膜厚にも関係し、その厚さは上記の光線透過率が 1 % 以下になるように設定される。なお、金属硫化物粒子の 0.06 μ m 厚換算の投影面積密度は、図 7 に示されるように黒色パターン 15 を膜厚方向にマイクロトームを用いて、0.06 μ m の幅でスライスし（図 7 (a)）、このスライス片 15 a をスライス面方向から透過型電子顕微鏡にて観察して求める（図 7 (b)）。具体的な測定法の一例を挙げると、切片の厚さは多重微分干渉顕微鏡等で測定し 0.06 μ m に近いものを選定して用いた。なお、0.06 μ m の厚さちょうどでスライスするのは困難であり、仮にそれに近い厚さでスライスされた厚さを t (nm) とし、このときに投影密度 d (%) という測定値を得た場合、0.06 μ m の厚さの投影面積密度 D (%) への換算は次式により算出した。

【0028】

【数 1】

$$D = \left[1 - \left(1 - \frac{d}{100} \right)^{\frac{0.06}{t}} \right]$$

上記金属硫化物粒子の粒径は、ブラックマトリックス基板の製造において、例えば①メッキ時間、②メッキ液温度、③メッキ液の pH、④被メッキ物（触媒核を含んだ樹脂レリーフ）の攪拌揺動、⑤触媒核付与工程での活性化処理液の濃度、処理時間、⑥硫化反応処理工程での硫化物イオンを含む水溶液の濃度、処理時間等の要因によって変化しうる。

【0029】なお、本発明において、上記金属硫化物粒子としては、硫化ニッケル、硫化コバルト、硫化銅、硫化銀、硫化パラジウム、硫化鉄からなる群より選ばれた少なくとも 1 つが好適に用いられる。

【0030】このような黒色パターン 15 は、可視光波長領域 400 ~ 700 nm の範囲において光線透過率が 1 % 以下、より好ましくは 0.5 % 以下であるのが好適である。また、観察者側の光線反射率が 10 % 以下、より好ましくは 5 % 以下であり、液晶セル側の光線反射率が 15 % 以下、より好ましくは 8 % 以下であるのが好適である。さらに前記の観察者側の光線反射率について、波長 555 nm における光線反射率が 7 % 以下、より好ましくは 4 % 以下であり、可視光波長領域 400 ~ 700 nm の範囲における最小値と最大値の差が 4 % 以内、より好ましくは 2 % 以内であるような光学特性を有する

のが好適である。

【0031】このような本発明のブラックマトリックス基板12の製造方法の一例を図4、図5を参照して説明する。

【0032】図4において、まず透明基板13上に親水性樹脂を含有する感光性レジストを塗布して厚さ0.1～5.0 μ m、好ましくは0.1～2 μ m程度の感光性レジスト層3を形成する(図4(A))。次にブラックマトリックス用のフォトマスク9を介して感光性レジスト層3を露光する(図4(B))。そして、露光後の感光性レジスト層3を現像してブラックマトリックス用のパターンを有するレリーフ(樹脂パターン)4を形成する(図4(C))。次にこの透明基板13に熱処理(80～200℃、5～30分間)を施した後、無電解メッキの触媒となる金属化合物の水溶液に浸漬し、水洗乾燥して触媒含有レリーフ(触媒含有樹脂パターン)5とする(図4(D))。なお、熱処理は触媒含有レリーフを形成した後に行っても良い。そして、透明基板13上の触媒含有レリーフ5を無電解メッキ液に接触させることにより、レリーフ内に金属粒子を析出させて黑色レリーフ14とする(図4(E))。さらに、この黑色レリーフ14を、硫化物イオンを含む水溶液に浸漬してブラックマトリックス15を形成する(図4(F))。

【0033】そしてその後、このブラックマトリックスに加熱あるいは硬膜剤塗布による硬膜処理を施してブラックマトリックス基板12を形成する(図5)。

【0034】また、ブラックマトリックス基板12の他の製造方法例を図6を参照して説明する。

【0035】まず透明基板13上に親水性樹脂および無電解メッキの触媒となる金属化合物の水溶液を含有する感光性レジストを塗布して厚さ0.1～5.0 μ m、好ましくは0.1～2 μ m程度の感光性レジスト層6を形成する(図6(A))。次に、ブラックマトリックス用のフォトマスク9を介して感光性レジスト層6を露光する(図6(B))。そして、露光後の感光性レジスト層7を現像して乾燥した後、熱処理(80～200℃、5～30分間)を施してブラックマトリックス用のレリーフを有する触媒含有レリーフ7を形成する(図6

(C))。次に、透明基板13上の触媒含有レリーフ7を無電解メッキ液に接触させることにより黑色レリーフ14とする(図6(D))。さらに、この黑色レリーフ14を硫化物イオンを含む水溶液に浸漬してブラックマトリックス15を形成する(図6(E))。

【0036】そしてその後、上記第一の製造方法例の場合と同様にして、このブラックマトリックスに加熱あるいは硬膜剤塗布による硬膜処理を施してブラックマトリックス基板12を形成する(図5)。

【0037】上記のブラックマトリックス基板の製造例において共通して特徴的なのは、無電解メッキ反応を開始させる機能を持った触媒核成分を含有する樹脂レリー

フ中に、無電解メッキ法により金属粒子を析出させ、さらに、この樹脂レリーフ中の金属粒子を、硫化物イオンを含む水溶液に接触させることにより硫化物形成反応(以下、硫化反応と称す)を進行させ、金属硫化物粒子がブラックマトリックス(遮光層)内に均一に分散し形成されることである。

【0038】したがって、上記製造例により得られるブラックマトリックス基板12は、図5に示されるように、基板13と、この基板13上に形成され、少なくとも金属硫化物粒子を含有し、さらに場合によっては無電解メッキ液の被還元性金属塩と還元剤とを有する所定のレリーフ形状に形成されたブラックマトリックス(黑色パターン)15を備える。

【0039】上記樹脂レリーフに用いる樹脂としては、印刷法またはフォトリソグラフィ法で形成可能な樹脂が適用可能である。印刷法で用いられる樹脂としては、例えば凹版オフセット印刷を例にとれば、公知の種々のグラビアインキ等があげられる。フォトリソグラフィ法で用いる樹脂としては、上記親水性樹脂を含有する感光性レジスト等が挙げられ、これには例えばゼラチン、カゼイン、グルー、卵白アルブミン等の天然蛋白質、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、無水マレイン酸共重合体、および、上記の樹脂のカルボン酸変性物あるいはスルホン酸変性物等の親水性樹脂を1種、あるいは複数種を混合したものに対し、例えば、ジアゾ基を有するジアゾニウム化合物およびパラホルムアルデヒドの反応生成物であるジアゾ樹脂、アジド基を有するアジド化合物、ポリビニルアルコールにケイ皮酸を縮合したケイ皮酸縮合樹脂、スチルバゾリウム塩を用いた樹脂、重クロム酸アンモニウム等の光硬化型の感光性基を有するものを添加することで感光性を付与したものを挙げることができる。なお、感光性基は上述の光硬化型感光性基に限定されないことは勿論である。このように、感光性レジスト中に親水性樹脂が含有されていることにより、上述のように触媒含有レリーフ5が無電解メッキ液と接触した際に、無電解メッキ液が触媒含有レリーフ5中に均一に浸透しやすくなり、触媒含有レリーフ中に均一に金属粒子が析出・成長し得る。

【0040】無電解メッキの触媒となる金属化合物は、例えばニッケル、コバルト、パラジウム、金、銀、スズ、亜鉛、白金、鉄、銅等の塩化物、硫酸塩、硝酸塩等の水溶性塩、および錯化合物が用いられる。特に、本発明のブラックマトリックス基板を製造するにおいて、水溶液として市販されている無電解メッキ用のアクチベーター溶液をそのまま、あるいは希釈して用いることができる。このような金属化合物を上述のように感光性レジスト中に含有させる場合、金属イオン換算で0.01～5重量％程度含有させることが好ましい。

【0041】無電解メッキ液は、例えば次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、N-ジメチルアミンボラン、ボラジン誘導体、ヒドラジン、ホルマリン等の還元剤と、例えばニッケル、コバルト、鉄、銅、クロム、パラジウム、金、白金、スズ、亜鉛等の水溶性の被還元性重金属塩と、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の塩基性化合物、無機酸、有機酸等のpH調整剤と、クエン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウム、グリコール酸等のオキシカルボン酸、ホウ酸、炭酸、有機酸、無機酸のアルカリ塩に代表され、水溶液中の重金属イオンの安定性を目的とした錯化剤の他、緩衝剤、反応促進剤、安定剤、界面活性剤等を有する無電解メッキ液が使用される。上記のような無電解メッキ液は、反応速度を制御する上でもpH値は6～9、メッキ液温度は15～40℃が好ましい。

【0042】また、2種類以上の無電解メッキ液を併用してもよい。例えば、まず、メッキ反応の触媒核を形成しやすい水素化ホウ素ナトリウム等のホウ素系還元剤を含む無電解メッキ液を用い、次に、金属析出速度の速い次亜リン酸系還元剤を含む無電解メッキ液を用いることもできる。

【0043】上記の種々の還元剤のなかでも、特にホウ素系還元剤は、無電解メッキの触媒核となる金属化合物についても、また、被還元性金属塩についても、室温下(15～40℃)で還元する能力に優れており用いることができる。

【0044】上記硫化物イオンを含む水溶液としては、例えば、硫化カリウム溶液、硫化ナトリウム溶液、硫化アンモニウム溶液、硫化バリウム溶液、硫化リチウム溶液等のアルカリ性水溶液を挙げることができる。なお、この硫化物イオン水溶液は上述のアルカリ性水溶液に限定されないことは勿論である。しかし、酸性水溶液の場合には、硫化水素ガスが発生し溶液中の硫化物イオン濃度が時間とともに減少する傾向があるため、硫化物イオン水溶液のライフタイムを考慮するとアルカリ性水溶液が好ましい。また、この水溶液の液温度については、液温度の上昇に伴い硫化反応速度は大きくなるが、揮発性のある硫化水素ガスの発生量も増加するため、水溶液のライフタイムを考慮すると10～30℃の温度条件が好ましい。さらに、上記の硫化物イオン水溶液は、硫化反応を効率良く進行させる上で硫黄含有量0.5%以上が好ましい。

【0045】本発明のカラーフィルタ10は、上述のよ(感光性レジストの組成)

・ポリビニルアルコール4.47%水溶液

(日本合成化学(株)製、ゴーセナルT-330) 1000重量部

・ジアゾ樹脂5%水溶液

(シンコー技研(株)製、D-011)

57重量部

次に、感光性レジスト層に対してブラックマトリックス用のフォトマスク(線幅20μm)を介して露光を行

うなブラックマトリックス基板12の上記ブラックマトリックス15間に、赤色パターン16R、緑色パターン16G、青色パターン16Bからなる着色層16、および共通電極19を形成して得ることができる。これら赤色パターン16R、緑色パターン16G、青色パターン16Bからなる着色層16の形成は、フォトレジストの染色法や、予め顔料を分散した感光性樹脂を塗布後フォトリソグラフィ法でレリーフ化する顔料分散法、オフセット等の印刷法、電着法等の公知の種々の方法に従って行うことができる。

【0046】なお、本発明のカラーフィルタ10は、基板13上に黒色パターン15、着色層16のいずれを先に形成してもよい。したがって、基板13上にまず赤色パターン16R、緑色パターン16G、青色パターン16Bからなる所定パターンの着色層16を形成し、その後、これら着色層16のパターン間に上記黒色パターン(ブラックマトリックス)15を形成することによって得てもよいことは勿論である。

【0047】さらに、カラーフィルタ10のブラックマトリックス15と着色層16を覆うように保護層18を設けても良く、カラーフィルター10の表面平滑化、信頼性の向上、および液晶層40への汚染防止等を目的とするものであり、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等の透明樹脂、特に、熱または光による硬化型のものが好ましく用いられる。あるいは二酸化ケイ素等の透明無機化合物等を用いて形成することができる。保護層の厚さは0.5～5.0μm程度が好ましい。

【0048】透明共通電極19としては、例えば酸化インジウムスズ(ITO)膜を用いることができる。ITO膜は蒸着法、スパッタ法等の公知の方法により形成することができ、厚さは0.02～0.2μm程度が好ましい。

【0049】次に実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

(本発明のサンプル1の作製) 透明基板としてコーニング社製7059ガラス(厚さ1.1mm)、並びに100μm厚のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ製ルミラー)をガラスに密着させたものを用いた。これらの基板上に、スピンコート法により下記組成の感光性レジストを塗布し、その後、70℃、10分間の条件で乾燥して感光性レジスト層(厚さ0.6μm)を形成した。

た。露光用の光源は超高压水銀灯2kWを用い、10秒間照射した。その後、常温の水を用いてスプレー現象を

行いエアー乾燥してブラックマトリックス用の線幅 $20\ \mu\text{m}$ の樹脂レリーフを形成した。

【0050】次に、この樹脂レリーフを 100°C 、30分間の熱処理を施して放冷した後、濃度 $100\ \text{ppm}$ の塩化パラジウム水溶液（日本カニゼン（株）製、レッドシューマー液の5倍希釈液）に2分間浸漬し、水洗、水切り後、触媒含有レリーフとした。

【0051】その後、この透明基板を 20°C の無電解NiBメッキ液（奥野製薬工業（株）製、トップケミアロイB-1）に3分間浸漬し、水洗乾燥して黒色レリーフを形成した。

【0052】さらにその後、この黒色レリーフを 20°C の硫化アンモニウム水溶液（純正化学（株）製、無色水溶液）に5分間浸漬し、水洗乾燥後、 200°C 、1時間の熱処理を施して、ブラックマトリックス基板とした。

（本発明サンプル2の作製）上記本発明サンプル1のメッキ時間を3分間から2分間に変えた以外は、上記本発明サンプル1と同様にして本発明サンプル2を作製した。

（本発明サンプル3の作製）上記本発明サンプル1の塩化パラジウム水溶液濃度を $100\ \text{ppm}$ から $10\ \text{ppm}$ に変え、かつ、メッキ時間を3分間から6分間に変えた以外は、上記本発明サンプル1と同様にして本発明サンプル3を作製した。

（比較サンプル1の作製）上記本発明サンプル1の硫化アンモニウム水溶液による硫化処理工程を除いた以外は、上記本発明サンプル1と同様にして比較サンプル1を作製した。

（比較サンプル2の作製）上記本発明サンプル1のメッキ時間を3分間から1分間に変えた以外は、上記本発明サンプル1と同様にして比較サンプル2を作製した。

（比較サンプル3の作製）上記本発明サンプル1のメッキ時間を3分間から5分間に変えた以外は、上記本発明サンプル1と同様にして比較サンプル3を作製した。

（比較サンプル4の作製）上記本発明サンプル3のメッキ時間を6分間から3分間に変えた以外は、上記本発明サンプル3と同様にして比較サンプル4を作製した。

（比較サンプル5の作製）上記本発明サンプル1で用いた透明基板上に、スパッタ法により酸化クロム膜（膜厚 $0.025\ \mu\text{m}$ ）を成膜し、さらにその上にクロム膜（膜厚 $0.107\ \mu\text{m}$ ）を成膜し、二層膜基板を形成した。

（クロム膜スパッタ条件）

- ・基板温度： 150°C
- ・スパッタ電力： $2\ \text{kW}$
- ・Arガス流量： $30\ \text{sccm}$
- ・Arガス圧力： $0.3\ \text{Pa}$
- ・スパッタ速度： $0.05\ \mu\text{m}/\text{min}$

次に、この二層膜基板上にスピンコート法により感光性レジスト（東京応化工業（株）製、OFPR-800、

$10\ \text{cP}$ ）を塗布し、その後、 90°C 、30分間の条件で乾燥して感光性レジスト層（厚さ $0.9\ \mu\text{m}$ ）を形成した。

【0053】次に、感光性レジスト層に対してブラックマトリックス用のフォトリソマスク（線幅 $20\ \mu\text{m}$ ）を介して露光を行った。露光用の光源は超高圧水銀灯 $2\ \text{kW}$ を用い、10秒間照射した。その後、現像液（東京応化工業（株）製、NMD-3）を用いてディップ現像を行い、エアー乾燥してブラックマトリックス作製用の線幅 $20\ \mu\text{m}$ の樹脂レリーフを形成した。

【0054】次に、この樹脂レリーフを 120°C 、30分間の熱処理を施して放冷した後、クロムエッチング液（ザ・インクテック（株）製、MR-ES）に2分間浸漬し金属レリーフを形成した。さらに、その後金属レリーフ上の樹脂レリーフをリムーバーにて除去し、ブラックマトリックス基板とした。

【0055】なお、上記サンプルのうち、本発明サンプル1と比較サンプル1を用いて金属硫化物粒子の同定を行った。同定は以下のような方法で行った。まず、上記ブラックマトリックスの硫化反応の処理工程前後について、断面TEM観察による粒径変化およびエネルギー分散型X線マイクロ分析（EDX）による元素分析（点分析によるマッピング）を行った結果、硫化反応処理工程後において粒径の増加および硫黄元素の検出が認められた（図8～11参照；本発明サンプル1（図8、図10）および比較サンプル1（図9、図11））。さらに、樹脂レリーフだけについて硫化反応処理を行いEDXによる元素分析を行ったところ、この場合には硫黄元素の検出は認められなかった。以上の結果より、樹脂レリーフ中の金属粒子は、硫化反応処理により粒子の表面で金属硫化物を生成し、処理前の金属粒子に比べて粒径の大きい金属硫化物粒子を形成することが判明した。

【0056】次いで、上記8つのサンプル（本発明サンプル1～3および比較サンプル1～5）についてブラックマトリックス中の硫化ニッケル粒子の粒子径および投影面積密度を透過型電子顕微鏡（（株）日立製作所製、H-8100）により測定した。

【0057】また、ブラックマトリックスの光線透過率（T）、光線反射率（R）については、顕微分光測光装置（オリンパス光学工業 AH2-SRK/STK）により、基板に対してほぼ垂直入射する光に対してその透過光および正反射光を測定した。なお、ブラックマトリックスの光線透過率は、上記装置により、透明基板をリファレンス（ 100% 透過率）とし、光を完全に遮断した場合をバックグラウンド（ 0% 透過率）とする基準により、可視光波長領域 $400\sim700\ \text{nm}$ の範囲で測定した最も高い透過率T（%）について評価した。また、光線反射率はリファレンスとしてアルミ蒸着板を、バックグラウンドとして全く反射物がない場合を基準として測定した。特に、光線反射率についてはブラックマトリ

ックス 15 の基板側から光照射した場合の光線反射率（観察者側の反射率 R_o ）および膜面側から光照射した場合の光線反射率（液晶セル側の反射率 R_L ）の 2 種類について評価した。

【0058】測定結果を表 1 に示す。なお、光線透過率

0.1% 以下の測定値は、装置の測定限界値以下であり有意差はないと考えられるため、光線透過率 $T \leq 0.1$ % と表記した。

【0059】

【表 1】

サンプル名	透過率 T (%)	反射率 R (%)					硫化ニッケル粒子		粒子の 投影面積 密度
		観察者側 R。		液晶セル側 R _L			平均粒径 (nm)	5~30nm 範囲 (%)	
		555nm	最大値-最小値	400nm	555nm	700nm			
本発明サンプル 1	0.28	1.63	1.58	6.65	5.12	3.63	10.3	100	63.1
本発明サンプル 2	0.75	2.51	2.18	5.85	5.55	4.39	8.6	100	54.3
本発明サンプル 3	0.17	3.20	1.40	6.30	5.20	4.10	13.7	100	78.3
比較サンプル 1	4.60	3.67	1.05	5.55	3.93	2.81	6.5	92	41.7
比較サンプル 2	10.97	1.28	1.25	6.02	4.67	5.52	3.2	43	32.8
比較サンプル 3	≦ 0.10	8.58	4.27	2.43	2.74	5.18	23.5	72	89.3
比較サンプル 4	5.30	1.15	1.30	5.30	4.60	4.10	9.8	100	39.6
比較サンプル 5	≦ 0.10	2.47	8.29	59.51	62.98	69.62	—	—	—

なお、表中の「最大値-最小値」は、波長 400~700 nm の範囲内における光線反射率の最大値と最小値の差とする。

【0060】表 1 の結果から明らかなように、本発明サンプル 1~3 は、硫化ニッケル粒子の粒径が 5~30 nm の範囲の粒子が全粒子の 80% 以上であるような粒径分布を有し、粒子の投影面積密度が 50% 以上であるため、観察者側の光線反射率が著しく低下し、かつブラックマトリックスの遮光層として必要な光線透過率（1% 以下）も十分に得られており、ブラックマトリックス基

板としては極めて優れたものであった。
【0061】特に、本発明サンプル 1 は観察者側の光線反射率について波長 555 nm における反射率が 1.63%、波長 400~700 nm の範囲における最小値と最大値の差が 1.58% と良好であった。このため、目視においては干渉色は全く認められなかった。

【0062】これに対して比較サンプル 1、2、および 4 はニッケル粒子の投影面積密度が 50% 未満であるため、光線反射率については低反射であるものの、光線透過率についてはブラックマトリックスの遮光性という本

来の機能を得るための数値を満たしておらず、ブラックマトリックス基板としては不十分なものであった。また、比較サンプル 3 は粒子の投影面積密度は 89.3% であり、本発明の規定内にあるものの、粒径 5~30 nm の範囲の粒子が全粒子の 80% 未満であるため、粒径 30 nm を超える大きい粒子が多く存在し、その結果として観察者側の光線反射率について、波長 555 nm における光線反射率が 8.58%、波長 400~700 nm の範囲における光線反射率の最小値と最大値の差が 4.27% であり、本発明の目的である干渉色の認められない低反射ブラックマトリックス基板としては不十分なものであった。

【0063】さらに、低反射クロム膜で構成された現行の低反射ブラックマトリックスである比較サンプル 5 については、膜構造について本発明サンプルと比較はできないが光学特性について比較してみると、光線透過率は 0.1% 以下、波長 555 nm での観察者側の光線反射率は 2.47% と極めて良好であるものの、観察者側の光線反射率について、可視光波長領域 400~700 nm の範囲における光線反射率の最小値と最大値の差が

8. 29%であり、また、液晶セル側の光線反射率が15%を超えるような光学特性を有するため、TFT誤動作原因となる光リーク電流を抑制し、かつ干渉色の認められない低反射ブラックマトリックス基板としては不十分なものであった。

【0064】次に本発明サンプル1と同様の条件によってガラス基板の上に、黒色パターンを形成した。このブラックマトリックス基板を用い、下記の要領で本発明のカラーフィルタを作製した。

(ワニスの組成)

- ・ ポリエステルアクリレート樹脂
(東亜合成化学工業(株)製、アロニックスM-7100) 70重量部
- ・ ジアリルフタレートプレポリマー 30重量部

(インキ組成物(S-1)の組成)

- ・ ワニス 100重量部
- ・ 顔料(リオノールブルーES)
(東洋インキ製造(株)製、C.I. Pigment Blue 15:6) 15.5重量部
- ・ 顔料(リオノゲンバイオレットRL)
(東洋インキ製造(株)製、C.I. Pigment Violet 23) 4重量部

(インキ組成物(S-2)の組成)

- ・ ワニス 100重量部
- ・ 顔料(リオノールグリーン2YS)
(東洋インキ製造(株)製、C.I. Pigment Green 36) 22重量部
- ・ 顔料(セイカファーストエロー2700)
(大日精化工業(株)製、C.I. Pigment Yellow 83) 7.5重量部

(インキ組成物(S-3)の組成)

- ・ ワニス 100重量部
- ・ 顔料(クロモフタルレッドA3B)
(チバ・ガイギー社製、C.I. Pigment Red 177) 32重量部
- ・ 顔料(セイカファーストエロー2700)
(大日精化工業(株)製、C.I. Pigment Yellow 83) 8重量部

次に、上述のように保護層と透明電極を形成してカラーフィルタを得た。すなわち、保護層の形成は、下記に示される組成の塗工液をスピンコート法(回転数1500

(保護層形成用の塗工液組成)

- ・ 光硬化性アクリレートオリゴマー(オークレゾールノボラックエポキシアクリレート(分子量1500~2000)) 35重量部
- ・ クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 15重量部
- ・ 多官能重合性モノマー(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)製、DPHA)) 50重量部
- ・ 重合開始剤(チバ・ガイギー社製、イルガキュアー) 2重量部
- ・ エポキシ硬化剤(ゼネラル・エレクトリック社製、UMB1014) 2重量部
- ・ エチルセロソルブアセテート 200重量部

そして、この塗布膜に対して大日本スクリーン(株)製のプロキシミティー露光装置を使用し露光量150mJ/cm²で全面露光を行った。その後、基板を常温の1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに1分間浸漬し、塗布膜の未硬化部分のみを除去し、保護膜を形成した。

【0066】さらに、この保護膜上にスパッタリング法

【0065】すなわち、版深6μm、幅110μmのストライプ状の凹版を有する版、およびシリコンブランケットを用い、凹版オフセット印刷法により、ブラックマトリックス基板上のブラックマトリックス間に、下記インキ組成物S-1、S-2、S-3をこの順序で印刷し、それぞれブルー、グリーン、レッドの110μm幅のストライプパターンを印刷形成した。その後、前記基板を200℃で30分間加熱することにより、インキ組成物を熱硬化させて膜厚2~3μmの着色層を得た。

r. p. m.)により上記の着色層上に塗布した(膜厚2.0μm)。

により厚さ0.4μmの酸化インジウムスズ(ITO)膜を形成して透明電極とし、カラーフィルタを得た。

【0067】このように作製したカラーフィルタと、公知の方法により形成されたTFT基板とを用いて、LCDパネルを作製した。

【0068】なお、TFT基板の半導体層にはアモルフ

ァスシリコンを用い、また、LCDの偏光板は、ノーマリーホワイトとなるように貼付した。

【0069】このLCDの特性を評価するために、ゲート電圧とLCDの光線透過率との関係を測定した。

【0070】この結果、本発明によるカラーフィルタを用いたLCDでは、クロムをブラックマトリックス層として用いた従来法によるカラーフィルタを用いたLCDに比べ、ゲートオフ電圧を2V低減できることがわかった。

【0071】これは、従来法のカラーフィルタを用いた場合には、カラーフィルタのブラックマトリックス層の反射率が高いために、LCDのバックライトの光の一部が、ブラックマトリックス層表面で反射し、TFTへの入射光となり、TFTの光リーク電流発生の原因となっているのに対し、本発明のブラックマトリックス基板を用いたカラーフィルタでは、ブラックマトリックス層表面の反射率が低いために、TFTへの照射量が減少し、この結果、TFTの光リーク電流が減少し、ゲートオフ電圧が改善されるものと推定される。

【0072】この結果により、本発明によるブラックマトリックス基板を用いたカラーフィルタを用いたLCDでは、LCDの駆動電圧を低減することができ、消費電力を低減する上で効果が認められた。これは、乾電池駆動を行った場合の連続使用時間を延長する上で大きな効果があった。

【0073】また、本発明によるカラーフィルタの別の効果を評価するために、LCDのコントラスト比の測定を行った。

【0074】明所におけるコントラスト比測定では、従来法カラーフィルタに比べ、2.8倍のコントラスト比を得ることができた。

【0075】これは、カラーフィルタのブラックマトリックス層の低反射率化により、外光の影響が減少したためと推定される。

【0076】また、暗所においてコントラスト比を測定した場合にも、本発明によるカラーフィルタを用いた場合は、従来法に比べ1.8倍のコントラスト比を得ることができた。

【0077】これは、本発明のブラックマトリックス基板を用いたカラーフィルタを用いた場合には、先に述べたようにTFTの光リーク電流が減少し、この結果、黒表示時のもれ光が改善されたためと推定される。

【0078】以上のように、本発明によるカラーフィルタは、LCDの消費電力の低減、コントラスト比の向上に効果を有するものであることがわかった。

【0079】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、基板上に予め形成された樹脂レリーフ中に金属硫化物粒子が均一に分散析出されて黒色パターンが形成されることにより、可視光波長領域において電磁波のエネルギー

が吸収され、これにより透過光学濃度が高まり、光線透過率が低下する。特に、金属硫化物粒子を、粒径5~30nmの範囲の粒子が全粒子の80%以上であるような粒径分布を有し、粒子の投影面積密度が50%以上とすることにより、可視光波長領域(400~700nm)において透過率が1%以下、観察者側の反射率が10%以下、液晶セル側の反射率が15%以下であり、前記の観察者側の反射率について、波長555nmにおける反射率が7%以下、可視光波長領域400~700nmの範囲における最小値と最大値の差が4%以内であるような光学特性を有するブラックマトリックスが得られる。これを液晶表示デバイスに用いると、薄膜でも遮光性に優れ、かつ観察者側からの反射率が低く、干渉色が認められないため、視認性の向上が図れる。さらに、アクティブマトリックス方式では液晶セル側の光線反射率を低く抑えられることにより、液晶内の迷光が低減し、TFT誤動作の原因となる光リーク電流を抑制することができ、LCDの消費電力の低減、コントラスト比の向上という効果も奏する。また、樹脂レリーフを用いているのでブラックマトリックスのパターン形成が容易であり、例えば感光性樹脂、電子線レジストを用いれば寸法精度が高いという利点も有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造されたカラーフィルタを用いたアクティブマトリックス方式による液晶ディスプレイの一例を示す斜視図である。

【図2】図1に示される液晶ディスプレイの概略断面図である。

【図3】図1に示される液晶ディスプレイに用いられている本発明のカラーフィルタの拡大断面図である。

【図4】本発明によるブラックマトリックス基板の製造方法の一例を説明するための工程図である。

【図5】本発明のブラックマトリックス基板の概略断面図である。

【図6】本発明によるブラックマトリックス基板の他の製造方法例を説明するための工程図である。

【図7】粒子の投影面積密度を測定するための方法を模式的に示す図である。図7(a)は、剥離させられたブラックマトリックス15を厚さ方向に0.06μmの幅でスライスする図、図7(b)は、スライス片15aをスライス面方向から透過型電子顕微鏡にて観察する図である。

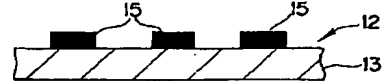
【図8】本発明サンプル1として作製したブラックマトリックスを厚さ方向に0.06μm幅でスライスし、そのスライス片をスライス面方向から透過型電子顕微鏡にて観察した薄膜断面を示す図面代用写真である。

【図9】比較サンプル1として作製したブラックマトリックスを厚さ方向に0.06μm幅でスライスし、そのスライス片をスライス面方向から透過型電子顕微鏡にて観察した薄膜断面を示す図面代用写真である。

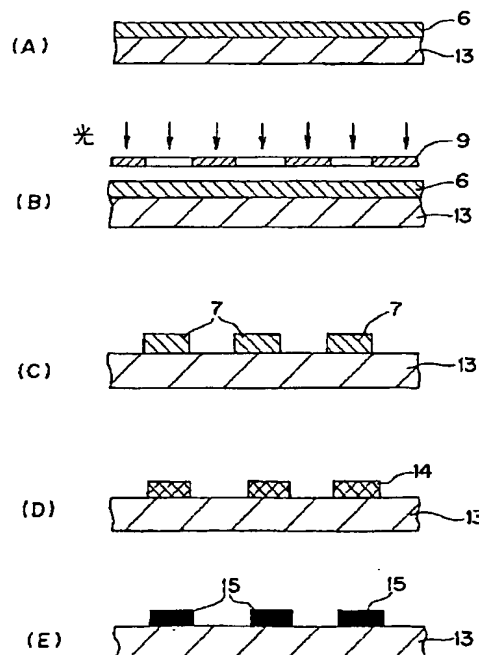
19…透明電極

4…樹脂レリーフ

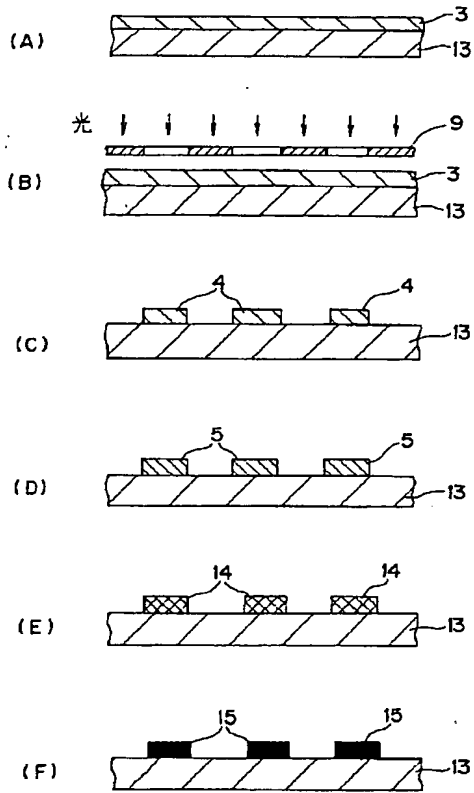
【図 5】



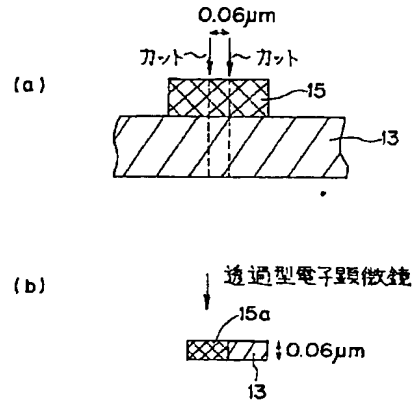
【図 6】



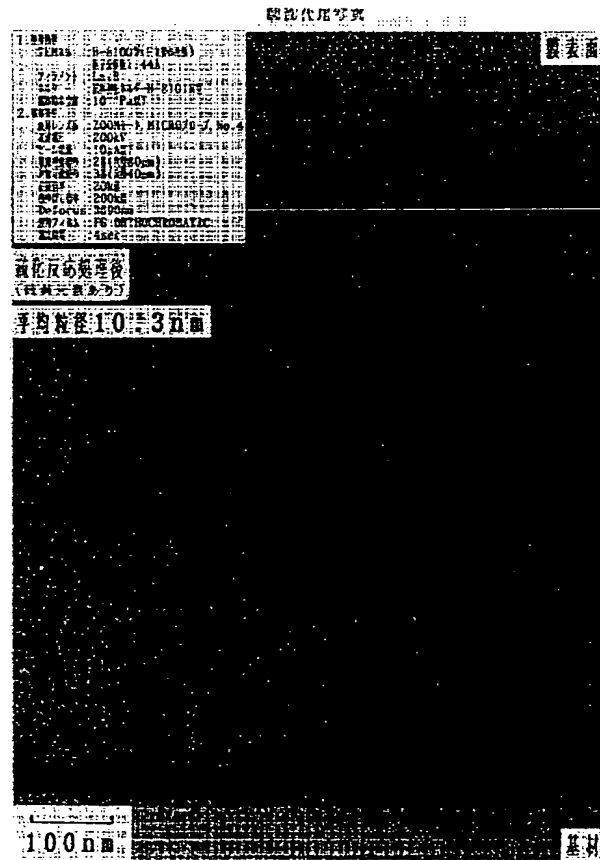
【図4】



【図7】

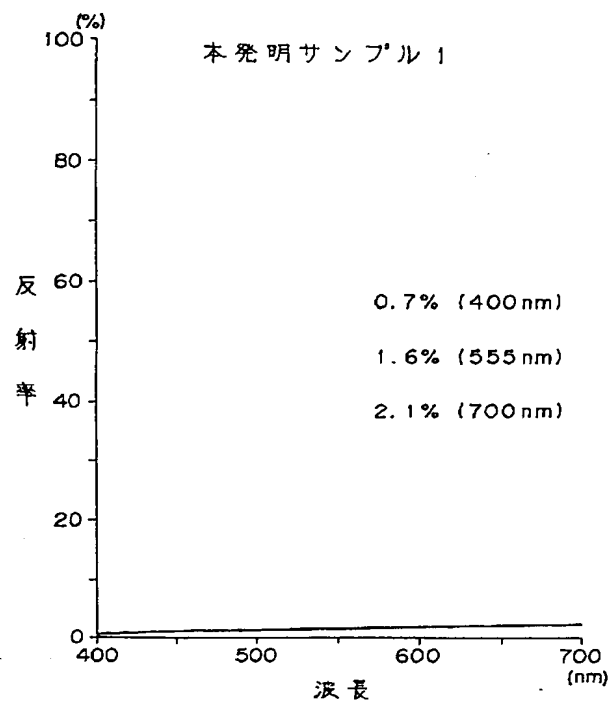


【図8】



【図 12】

光学反射分光特性 (観察者側)



【図 13】

光学反射分光特性 (液晶セル側)

